

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 58156023  
PUBLICATION DATE : 16-09-83

APPLICATION DATE : 04-03-82  
APPLICATION NUMBER : 57033050

APPLICANT : MITSUI COKES KOGYO KK;

INVENTOR : SHIMAKAWA KOICHI;

INT.CL. : D01F 9/14 C10G 1/06

TITLE : PRODUCTION OF CARBON FIBER

ABSTRACT : PURPOSE: Coal is depolymerized in a hydrocarbon solvent under hydrogen pressure, the product is subjected to distillative separation to give a coal depolymerization product, then the product is made into fibers, infusibilized and carbonized to produce carbon fibers of uniform quality and high strength.

CONSTITUTION: Coal crushed into particles of appropriate sizes is mixed with a hydrocarbon solvent for depolymerization to form a slurry and a catalyst is added to the slurry. The mixed slurry is heated in a temperature range from 300 to 500°C under hydrogen pressure to effect dissolution, then insoluble solids are separated by filtration. The remaining coal solution is heat-treated at 350–450°C for 1–320min under 1–70mmHg pressure to separate the distillates, thus giving a coal depolymerization product. The product is made into fibers, infusibilized with air and calcined at higher temperatures to effect carbonization and graphitization, thus producing the objective carbon fiber.

COPYRIGHT: (C)1983,JPO&Japio



⑩ 日本国特許庁 (JP)  
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
昭58—156023

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
D 01 F 9/14  
C 10 G 1/06

識別記号 庁内整理番号  
7195—4L  
6692—4H

⑬ 公開 昭和58年(1983)9月16日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 炭素繊維の製造方法

⑯ 特 願 昭57—33050  
⑯ 出 願 昭57(1982)3月4日  
⑯ 発 明 者 大藪巳喜男  
東京都世田谷区祖師谷5—15—  
11  
⑯ 発 明 者 福田憲二  
大牟田市青葉町129  
⑯ 発 明 者 平田恵一

大牟田市大字手鎌1557  
⑯ 発 明 者 樺島秀人  
大川市大字中古賀911  
⑯ 発 明 者 嶋川幸一  
荒尾市荒尾2591  
⑯ 出 願 人 三井コークス工業株式会社  
東京都中央区日本橋室町2—1  
—1  
⑯ 代 理 人 弁理士 平沢秀江

明 細 書

1. 発明の名称

炭素繊維の製造方法

2. 特許請求の範囲

- 1) 石炭類を水素加圧下に炭化水素系溶剤と触媒の存在下あるいは非存在下で処理後、不溶性固形分を除去した石炭溶液を温度350℃ないし450℃、同温度での保持時間1分ないし320分、同温度での圧力1 mmHg absないし70 mmHg absの条件下で熱処理し、同時に留出する成分を蒸留分離して得られる石炭解重合物を溶融紡糸後不融化し、炭化またさらには黒鉛化する炭素繊維の製造方法。
- 2) 特許請求の範囲第1項記載の石炭解重合物の軟化点が200℃ないし300℃であり、かつベンゼン不溶分が45 wt%ないし70 wt%であり、かつテトラヒドロフラン不溶分が15 wt%ないし40 wt%であり、かつ不溶性固形分が0.5 wt%以下である炭素繊維の製造方法。

(1)

3. 発明の詳細な説明

本発明は炭素繊維の製造に係る。炭素繊維の製造は原料の点から大別すると天然繊維あるいは合成繊維を原料とする方法、石油ピッチ、コールタールピッチを原料とする方法および石炭解重合物を原料とする方法に分類することができる。本発明は石炭解重合物を原料とする炭素繊維の製造方法である。本発明における石炭解重合物とは石炭を水素加圧下で溶剤中にて解重合させて製造する石炭解重合物である。

従来の炭素繊維の製造法の一つである天然繊維あるいはポリアクリロニトリル等の合成繊維を原料とする場合、原料繊維の価格が高いこと、原料繊維の炭化収率が低いことが難点として挙げられる。石油ピッチあるいはコールタールピッチを原料とする場合、可溶性の改善又は不融化処理を容易ならしめるためにピッチの水素化処理又は熱処理が必要であり、これに加えコールタールピッチの場合に

(2)

は不溶性固形分の分離除去操作を必要とする。しかも石油ピッチあるいはコールタールピッチは熱処理によりピッチの組成は著るしく不均一化する結果これらを原料とする炭素繊維の性状を均一に保つことは困難である。

従つて、石油ピッチあるいはコールタールピッチを原料とする場合、これらを炭素繊維製造用原料として好ましい性状を有するピッチに改質するためにはいくつかの複雑な工程を必要とし、その結果炭素繊維製造工程は著しく複雑となる。しかも、改質されたピッチの性状は炭素繊維製造用原料としての必要な条件を完全に満たすとはいえない。

炭素繊維製造工程の一つである不融化工程の運転条件は炭素繊維原料の軟化点に大きく支配される炭素繊維原料の軟化点を上げることにより、紡糸された繊維の不融化処理が容易になることは周知のことである。これは不融化処理が空気酸化であり、酸化速度を上げるためには、より高い温度で不融処理を行う

(3)

とは特開昭55-90620に示されるごとくである。しかしながら、最近では石炭の解重合条件は厳しくなる傾向にあり、それは溶解性は劣るが低価格である低石炭化度炭を原料として用いることや、解重合を進めて油状成分収率を増大させたこと等の経済上の要求からである。また石炭解重合プラントでのライン閉塞防止や不溶性固形分の分離操作を容易にすること等の運転上の要求によるものである。

解重合条件を厳しくするとは、具体的にはスラリー中の石炭濃度の低下、水素圧力の増加、触媒の使用、解重合温度の上昇、解重合時間の増加、水素化能力の向上した溶剤、たとえば同プロセスでの回収溶剤やあらかじめ水素化触媒の存在下で水素化された溶剤の使用等をいう。

このように厳しい解重合条件で得られた石炭解重合物は高度に水素化された石炭解重合物となる。その性状は従来の軽度の解重合条件

(5)

方が有利であることに基づくものである。

石炭解重合物の軟化点の支配因子の一つは残留解重合溶剤量であり、他の因子は重合度または分子量である。たとえば、解重合溶剤の蒸留回収条件をきびしくすることにより、炭素繊維製造用原料として好ましい高軟化点の石炭解重合物を得ることができる。ここで、解重合溶剤とは石炭を解重合させ、石炭を石炭解重合物に転化する際に用いる溶剤をさす。石炭解重合物は石炭固有の、又は解重合時の水素化により石炭解重合物中に導入された脂環構造を有するために、石油ピッチ及びコールタールピッチに比べ酸化を受けやすい。しかしながら石炭解重合物においても全く問題がないわけではない。すなわち従来の製造法による石炭解重合物の製造において、軽度の解重合条件によつて製造された石炭解重合物は比較的軟化点も高く、炭素繊維原料とするための軟化点を上げる操作は比較的温和な溶剤回収条件で容易に達成することができたこ

(4)

件で得られた解重合物よりも全体的に低分子量となつている。例えば溶剤分別した場合のBI(ベンゼン不溶分)量及びTHF-I(テトラヒドロフラン不溶分)量の低下が認められる。また炭素繊維原料としてみた場合軟化点の低下が指摘される。

このような高度に水素化された石炭解重合物を特開昭55-90620に示されるが如き溶剤回収条件、すなわち蒸留により炭化水素溶剤を除去する場合の蒸留ボトム温度を350℃以下とする条件においては炭素繊維原料として所望される軟化点にすることが困難であるために、不融化処理の際に保持温度および昇温速度を低くおさえる必要がある。このために処理時間が長くなるばかりか、しばしば融着等が発生する。

本発明はこのように高度に水素化された石炭解重合物から炭素繊維原料を製造する方法を提供するものである。本発明者等はこのように高度に水素化された石炭解重合物を鋭意

(6)

研究した結果、高度水素化石炭解重合物が比較的高温においても熱安定性に優れているということを見出し、溶剤回収条件を厳しくすることができるということ、また急速な熱分解重合が起きないので所望の物性を具備した石炭解重合物へと改質することができることを見出すことによつて本発明に至つたものである。本発明を実施することによつて、高度な石炭解重合条件によつて製造された石炭解重合物であつても、可紡性が良好でしかも不融化处理の容易な炭素繊維原料としての石炭解重合物を得ることができる。これを原料とした炭素繊維の性状は均一で高強度であり、且つ紡糸原料に対する炭化歩留も高い。

即ち本発明は石炭類を水素加圧下で触媒の存在下あるいは非存在下において石炭系溶剤あるいは本発明等で回収された回収溶剤ならびに高度に水素化された溶剤あるいは高度に水素化された回収溶剤中にて解重合させて製造された石炭解重合物に実質的に軽度の分解

(7)

中油留分すなわち沸点範囲が200～400℃の留分および該留分を石炭解重合工程に使用したのち回収された回収油又はあらかじめ水素加圧下において300～500℃の温度範囲で無触媒下あるいは前述の水素化触媒を用いて高度に水素化した解重合用溶剤である。

本発明をさらに詳細に説明する。

適当な粒度に粉砕した上記の石炭と炭化水素系解重合溶剤、たとえば石炭乾留ターンの沸点範囲が200～400℃の留分あるいは本工程ですでに使用された後に回収工程で回収された溶剤とを石炭／解重合溶剤比（重量ベース）が1：1ないし1：10となるように混合してスラリー状とする。場合によつては、このスラリーに触媒を0.3～1.0 wt % 添加する。この混合スラリーを3～300 kg/cm<sup>2</sup> Gの水素加圧下で300～500℃の温度範囲で加熱溶解する。水素加圧は石炭成分の解重合溶剤への解膠に有効であり、石炭溶解率は著しく向上する。回収溶剤あるいは高

(9)

縮重合を行なわさせ、溶剤と分解油を同時に蒸留除去することで炭素繊維原料としての物性を具備させたのちに該石炭解重合物を溶解紡糸し、ついで不融化处理、炭化处理を行うことを特徴とする炭素繊維の製造方法である。

本発明が対象とする石炭解重合物とは、瀝青炭、亜瀝青炭、亜炭、褐炭、リグナイト、阜炭を水素加圧下で触媒の存在下または非存在下で解重合溶剤中にて解重合させて製造したものである。

また本発明が対象とする触媒は鉄を主成分とする水素化触媒、あるいは通常の石炭液化用触媒であるCo-Mo系触媒、Ni-Mo系触媒、ZnCl<sub>2</sub>、SnCl<sub>2</sub>等ハロゲン化触媒、あるいは銅、白金等の金属触媒および該金属のアンモニウム塩、酸化物等を単独あるいはシリカーアルミナに担持した触媒、あるいは固体酸触媒であるシリカーアルミナ、アルミナ、ゼオライト、合成ゼオライト等を指す。

また、対象とする解重合溶剤とは石炭系の

(8)

度水素化された溶剤の使用も同様に有効であり、種々の目的に応じて添加される触媒は溶解反応及び解重合反応を促進させるのに有効である。

加熱時間はスラリーが十分通過可能な粘度になるように設定するが、石炭あるいは溶剤触媒添加量によつて異なるが通常10～240 mmである。前述の処理により、石炭の可溶成分を十分溶解せしめたのち、未溶解残渣をたとえばフィルター又は遠心分離器等により分離除去する。得られた濾液あるいは上澄液を350℃～450℃の温度範囲で熱処理し同時に蒸留する。熱処理と蒸留はなるべく減圧下で短時間で処理する方が望ましいが、具体的には減圧度については工業的に可能な1～70 mmHg abs、また熱処理と蒸留温度における保持時間は1 min～320 minで行うが、好ましくは380～400℃の温度範囲において5～20 mmHg absの圧力下で5～80 mm程度の条件で行うことが有利である。350℃

(10)

未満の条件では保持時間がさらに長くなるばかりでなく軟化点を上げることが困難となる、また450℃を超える場合においては蒸留ボトム中で急速な縮重合が進行するおそれがあり、不溶性炭素前駆体の発生が認められる場合がある。述べるまでもなく不溶性炭素前駆体の生成は紡糸に悪影響を及ぼすばかりでなく、炭素繊維の強度低下の原因となる。これらの操作により蒸留ボトム中の低分子量、低軟化点成分を除去し軟化点を200<sup>-1</sup>~300℃、BIを45~70wt%、THF-Iを15~40wt%、不溶性固形分を0.5wt%以下にする。

ここで軟化点は窒素気流中で微量融点測定装置にて測定した。またBIはJIS-K-2425に準拠した。THF-IはBIと同様の操作においてTHF<sub>0.1</sub>の還流温度下で測定した。不溶性固形分量はJIS-M-8801に準拠した。

石炭解重合物の軟化点200℃未満、BI

(11)

／min以下の昇温速度で1000℃まで昇温し、焼成炭化することにより炭素繊維とすることができる。また炭素繊維をさらに2000℃以上の温度で焼成黒鉛化することにより黒鉛繊維を得ることができる。

以下に実施例を示すが本発明はこれに限定されるものではない。

#### 実施例1

蒙州産褐炭に3倍量(重量ベース)の水添回収溶剤(本解重合プロセスで水素化され且つまた循環使用されているもの、循環回数12回)と触媒として酸化鉄の水和物を主成分とする鉄鉱石(黄土)を1.5wt%添加し、水素圧力150kg/cm<sup>2</sup>Gの加圧下において反応温度450℃で60min保持した。この石炭溶解液を加圧濾過法(3kg/cm<sup>2</sup>G)にて濾過し、鉄鉱石と褐炭中の灰分および未溶解褐炭を含む不溶性物質と濾液(石炭溶液)に分離した。この濾液を8mmHg absの減圧下でボトム温度390℃において20min間保持して解重合

(13)

45wt%未満、THF-I15wt%未満の場合は繊維の不融化に長時間を要し、また軟化点が300℃、BI70wt%、THF-I40wt%を超える場合は熔融紡糸が困難であり、熔融紡糸に特別な装置を必要とする。また不溶性固形分を0.5wt%を超えて含有する場合は連続紡糸に支障をきたすほか、炭素繊維のボイドの増加となり、強度の低下をきたし炭素繊維の原料として適当でない。

ついで石炭解重合物を通常の熔融紡糸法により紡糸する。紡糸した繊維はO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>、ハロゲン化合物酸化剤等の前処理により不融化処理時間を短縮できるが、本発明に於いては、室温より昇温を開始し、石炭解重合物の軟化点と同温度、あるいは約130℃高い温度まで昇温させ、空気酸化による不融化处理を行う。不融化处理時の昇温速度は0.5℃/min以上20℃/min以下である。

不融化处理の後、繊維は緊張下あるいは無緊張下にて、不活性ガス雰囲気中で、40℃

(12)

溶剤を回収した。保持時間経過後、蒸留物はただちに冷却した。得られた蒸留物、即ち石炭解重合物は軟化点が235℃、BIが56.5wt%、THF-Iが18.6wt%、灰分が0.05wt%であつた。これを280℃で、熔融紡糸し、室温より270℃まで空気気流中で3℃/minの昇温速度で昇温し、同温度において15min保持した。ついで窒素気流中で10℃/minの昇温速度で1000℃まで昇温し、同温度にて30min保持し、炭素繊維を得た。この炭素繊維の収率は石炭解重合物77.7wt%、繊維径8~10μで、引張り強度は13.2ton/cm<sup>2</sup>であつた。

#### 実施例2

蒙州産リグナイトを5倍量のあらかじめ水素化触媒を用いて水素化した水素化回収油と混合し、さらに水素化触媒(Co-Mo系触媒)を2wt%添加した。この混合スラリーを水素圧力200kg/cm<sup>2</sup>Gの加圧下で反応温度430℃において60min保持して溶解させた

(14)

後に、フィルターを用いて触媒及び未溶解残渣を分離除去して濾液（石炭溶液）を得た。濾液の溶剤回収条件は、8 mm Hg absにおいてボトム温度410℃で20分保持とした。得られた石炭解重合物中には炭素前駆体の生成は認められず、全面的に光学的等方性であった。またこの石炭解重合物は軟化点が260℃、BIが63.5 wt%、THF-Iが25.6 wt%、灰分が0.03 wt%であった。これを305℃で溶融紡糸し、室温より270℃まで空気気流中4.4℃/分の速度で昇温した。同温度において30分保持したのちに窒素気流下に置換し、同じく窒素気流下で4.4℃/分の昇温速度で1000℃まで昇温し同温度で30分保持した。得られた炭素繊維は繊維径が8~10μ、引張り強度が14.1 ton/cm<sup>2</sup>であった。

## 実施例3

国産露青炭に4倍量のコールタール系中油を加えスラリー化したのちに水素圧力60 Kg

(15)

μ、引張り強度15.6 ton/cm<sup>2</sup>であった。

## 実施例4

蒙州褐炭を原料として石炭解重合プラントで製造された石炭解重合物の性状は炭素繊維原料として適した性状を具備しておらず、その軟化点は156℃、BIは38.6 wt%、THF-Iは5.3 wt%であった。これを窒素気流下に250℃にて溶融させ、攪拌しながら15 mm Hg absにおいて2℃/分の昇温速度で400℃まで昇温し、同温度に10分間保持して再蒸留物を得た。この再蒸留物の収率は原料の石炭解重合物に対して85.2 wt%であった。この再蒸留石炭解重合物は軟化点237℃、BIが57.8 wt%、THF-Iが20.1 wt%、灰分が0.06 wt%であった。また炭素前駆体の生成も全く認められなかった。これを285℃において溶融紡糸したのちに、室温より260℃まで空気気流中で昇温し同温度で15分保持した。この不融性繊維をさらに10℃/分の昇温速度で1000

(17)

/cm<sup>2</sup>の加圧下において410℃で30分保持して石炭溶液を得た。これを遠心分離器により上澄液と残渣に分離した。この上澄液にシリカアルミナ系触媒を3 wt%添加し、再び水素圧力100 Kg/cm<sup>2</sup>の加圧下反応温度450℃において30分保持した。その後、フィルターを用いて濾過を行い濾液を得た。この濾液の溶剤回収条件は5 mm Hg absにおいて430℃に30分保持した。得られた石炭解重合物は軟化点230℃、BIが56.5 wt%、THF-Iが20.2 wt%、灰分が0.01 wt%であった。また石炭解重合物には炭素前駆体の生成は認められず全面的に光学的等方性であった。この石炭解重合物を270℃において溶融紡糸したのちに、室温より270℃まで空気気流中で3℃/分の昇温速度で昇温した。同温度において60分保持したのちに、次に窒素気流下において3℃/分の昇温速度で1000℃まで昇温し同温度において30分保持した。得られた炭素繊維は直径8~10

(16)

μまで昇温し同温度にて30分保持して炭素繊維を得た。この炭素繊維の原料石炭解重合物に対する収率は65.9%であり、繊維径は8~10μ、引張り強度は14.5 ton/cm<sup>2</sup>であった。

## 比較例1

実施例1に於る濾液（石炭溶液）を8 mm Hg absで300℃において60分保持し解重合溶剤を回収した所、得られた石炭解重合物は軟化点190℃、BIが43.3 wt%、THF-Iが10.1 wt%、灰分が0.05 wt%であった。この石炭解重合物を250℃で溶融紡糸したところ繊維間に融着が認められた。

## 比較例2

実施例4に於る石炭解重合プラントで製造された石炭解重合物を用いて、20 mm Hg absにおいて蒸留温度470℃まで1℃/分の昇温速度で昇温した、同温度に到達後ただちに冷却した。この再蒸留石炭解重合物中には微少な炭素前駆体が生成しており、連続した溶融

(18)

特開昭58-156023(6)

紡糸が不可能であつた。

特許 出 願 人      三井コークス工業株式会社

代理人 弁理士      平    沢    秀    江

(19)